

Erteilt auf Grund des inzwischen aufgehobenen § 30 Abs. 5 Pat.-Ges.



AUSGEGEBEN AM  
23. NOVEMBER 1953

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

Nr. 767 830

KLASSE 12q GRUPPE 101

I 65698 IVc | 12q

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften  
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Gerhard Schrader, Opladen-Bruchhausen und  
Dr. rer. nat. Hans Gebhardt, Berlin-Grunewald  
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten  
Aminocyanphosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern

Zusatz zum Patent 767 511

Patentiert im Deutschen Reich vom 28. September 1939 an

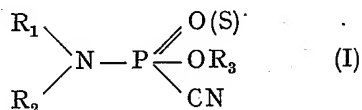
Das Hauptpatent hat angefangen am 22. Juli 1937

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. August 1953

Das Patent ist selbständig geworden

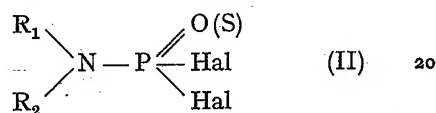
Das Patent 767 511 betrifft ein Verfahren zur  
Herstellung von N-substituierten Aminocyan-  
phosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern  
der Formel

5



10 in der  $R_1$  und  $R_2$  für gegebenenfalls cyclisch  
gebundene und substituierte Alkylreste und  $R_3$   
für Alkyl stehen, aus N-substituierten Amino-  
phosphoroxychloriden bzw. Aminothiophosphor-

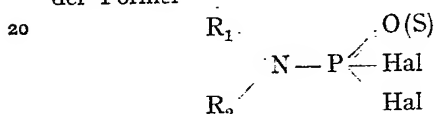
säurehalogeniden und Alkalicyaniden. Das Ver-  
fahren besteht darin, daß man entweder 15  
N-substituierte Aminophosphorsäure- bzw. -thio-  
phosphorsäuredihalogenide der Formel



mit Alkalicyaniden in Gegenwart von Alkoholen  
oder N-substituierte Aminomonohalogenphos-  
phorsäure- bzw. -thiophosphorsäureester mit 25  
Alkalicyaniden bei niederen Temperaturen, die

zweckmäßig 50° nicht übersteigen, zur Umsetzung bringt. Dabei wurde vorgeschlagen, die Umsetzung der der Formel (II) entsprechenden Verbindungen mit Alkoholen und Alkalicyaniden zweckmäßig mit mehr als der theoretisch berechneten Menge an Alkohol vorzunehmen. Am vorteilhaftesten wurde das 5- bis 7fache der berechneten Menge Alkohol angesehen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei längeren Reaktionszeiten, wie sie beim Arbeiten im technischen Maßstab unvermeidlich sind, der Alkoholüberschuß eine nachträgliche Zersetzung des Reaktionsproduktes hervorruft, wodurch die Reinheit des Produktes und die Ausbeute sinkt. Es wurde gefunden, daß dieser Nachteil dadurch vermieden wird, daß man bei der Umsetzung der N-substituierten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenide der Formel

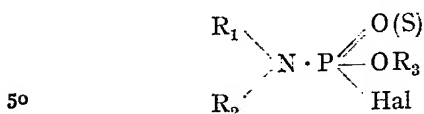


mit einem Alkalicyanid und einem Alkohol in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels nicht mehr Alkohol anwendet, als der äquimolekularen Menge des angewandten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenids entspricht.

Als inerte Lösemittel haben sich beispielsweise Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol, Acetylen-tetrachlorid, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril oder Essigester bewährt.

Es hat sich herausgestellt, daß es bei der Verwendung von rein aliphatischen Alkoholen vorteilhaft ist, den betreffenden Alkohol der Lösung bzw. der Suspension der beiden anderen Reaktionsteilnehmer in geringen Mengen nach und nach, z. B. durch Eintropfen, zuzufügen. Die Umsetzungstemperatur überschreitet auch in diesem Fall zweckmäßig nicht 50°.

Wie festgestellt werden konnte, bildet sich bei dieser Arbeitsweise in erster Stufe der N-substituierte Aminomonohalogenphosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäureester der Formel



der sich dann nach und nach mit dem überschüssigen Alkalicyanid zu dem N-substituierten Aminocyanphosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureester umsetzt.

Bei der Verwendung von cycloaliphatischen Alkoholen ist es dagegen vorteilhaft, das N-substituierte Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenid zu den beiden anderen in einem inerten Löse- oder Verdünnungsmittel befindlichen Reaktionsteilnehmern zu geben.

Das Zufügen des Säurechlorids z. B. durch allmähliches Zutropfen erfolgt auch in diesem Fall zweckmäßig bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur.

Es gelingt nach dem angegebenen Verfahren, Verbindungen der Formel (I) im direkten Arbeitsgang (ohne nochmalige Destillation) in einer Reinheit von etwa 90% und einer Ausbeute bis zu 90% zu erhalten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es auch im vorliegenden Fall vorteilhaft, möglichst in Abwesenheit von Wasser zu arbeiten.

#### Beispiel 1

32 Gewichtsteile Methylalkohol läßt man unter gutem Rühren langsam zu 190 Gewichtsteilen Natriumcyanid und 160 Gewichtsteilen Dimethylaminophosphoroxychlorid in 350 Gewichtsteilen Toluol (oder einem der anderen angegebenen Lösungsmittel) eintropfen. Die Temperatur wird durch Kühlung zwischen 35 und 45° gehalten. Nach beendigem Zutropfen des Methylalkohols rührt man nach, bis Abkühlung auf Raumtemperatur eingetreten ist. Nach dem Abtrennen des Salzes und Lösungsmittels erhält man 128 bis 133 Gewichtsteile dunkelrot gefärbtes Öl, das zu 93% den Dimethylaminocyanphosphinsäuremethylester enthält.

Werden an Stelle von 32 Gewichtsteilen Methylalkohol 46 Gewichtsteile Äthylalkohol genommen, so erhält man analog 140 bis 145 Gewichtsteile dunkelrot gefärbtes Öl, das zu 93% den Dimethylaminocyanphosphinsäureäthylester enthält. Eine Probe des Produktes siedet bei 2 mm zwischen 95 und 96°.

#### Beispiel 2

Zu einer Suspension von 190 g technischem Natriumcyanid (enthaltend 93% NaCN) und 162 g Dimethylaminophosphorsäuredichlorid in 400 ccm Benzol werden im Laufe 1 Stunde 60 g Isopropylalkohol, die mit 50 ccm Benzol verdünnt sind, bei 38 bis 40° zugetropft. Danach wird die Reaktionstemperatur noch 2 Stunden innegehalten. Man läßt unter dauerndem Weiterrühren erkalten und rührt noch 16 Stunden bei Zimmertemperatur nach.

Man erhält so den Dimethylaminocyanphosphinsäureisopropylester in sehr reiner Form. Eine Probe der Substanz siedet bei 95° unter 2 mm Druck.

Werden an Stelle von 60 g Isopropylalkohol 75 g Isobutylalkohol verwendet, so erhält man in 90%iger Ausbeute den Dimethylaminocyanphosphinsäureisobutylester. Eine Probe des Produktes siedet bei 105° unter 2 mm Druck.

#### Beispiel 3

Zu einer Suspension von 190 g technischem Natriumcyanid und 75 g Isobutylalkohol in

400 ccm Benzol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde bei 38 bis 40° 162 g Dimethylaminophosphorsäuredichlorid getropft. Man hält die Temperatur noch 2 Stunden, läßt dann unter Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen und rührt noch 14 Stunden nach. Man erhält den Dimethylaminocyanphosphinsäureisobutylester in einer Ausbeute von 89 %.

#### Beispiel 4

Zu einer Suspension von 190 g technischem Natriumcyanid und 101 g Cyclohexanol in 400 ccm Benzol läßt man unter Rühren bei 38 bis 40° innerhalb 1 Stunde 162 g Dimethylaminophosphorsäuredichlorid zutropfen. Danach wird die Temperatur noch 2 Stunden gehalten. Man läßt auf Raumtemperatur erkalten und rührt noch 15 Stunden nach.

Man erhält den Dimethylaminocyanphosphinsäurecyclohexylester in einer Ausbeute von 91 %. Eine Probe des Produktes siedet bei 140° unter 2 mm Druck.

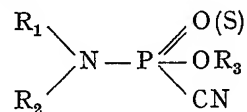
#### Beispiel 5

190 g technisches Natriumcyanid werden in 500 ccm Acetonitril angeschlämmt. Dazu gibt man 178 g Dimethylaminothiophosphorsäuredichlorid. Dann läßt man unter Rühren bei 38 bis 40° innerhalb 2 Stunden 50 g technischen Äthylalkohol (enthaltend 2 % Toluol; Rest 99,5 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 0,5 % H<sub>2</sub>O) zutropfen. Die Temperatur wird noch 4 Stunden gehalten. Dann läßt man abkühlen und rührt noch 20 Stunden nach.

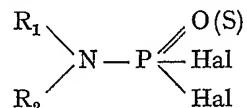
Man erhält den Dimethylaminocyanthiophosphinsäureäthylester in einer Ausbeute von 91 %. Eine Probe des Produktes siedet bei 94° unter 2 mm Druck.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Aminocyanphosphinsäure- bzw. -thiophosphinsäureestern der Formel



gemäß Patent 767 511, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung der N-substituierten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenide der Formel



mit einem Alkalicyanid und einem Alkohol in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels nicht mehr Alkohol angewendet, als der äquimolekularen Menge des angewandten Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenids entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von rein aliphatischen Alkoholen die berechnete Menge Alkohol den übrigen Reaktionsteilnehmern in geringen Mengen nach und nach, z. B. durch Eintropfen, zufügt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von cycloaliphatischen Alkoholen das N-substituierte Aminophosphorsäure- bzw. -thiophosphorsäuredihalogenid den übrigen Reaktionsteilnehmern in geringen Mengen nach und nach, z. B. durch Eintropfen, zufügt.